ÜBER
CINENSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

KARL LIECHTENHAN

AUS BASEL

ACAD. LEGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI M. WERNER-RIEHM
1907

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren R. NIETZKI und H. RUPE.

Basel, den 10. Mai 1907.

Prof. Dr. F. ZSCHOKKE, Dekan.

Die vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. Rupe,* für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die reiche Hilfe, die er mir bei der Ausführung derselben gewährte, meinen besten Dank auszusprechen.

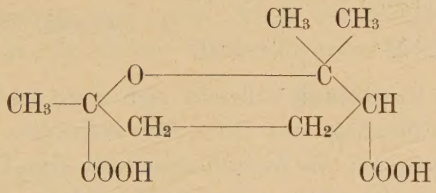
Basel, im April 1907.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

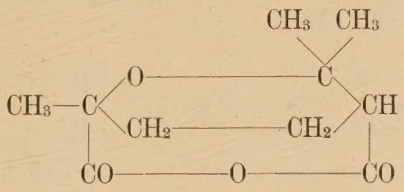
https://archive.org/details/IA41546418_0156

Theoretischer Teil.

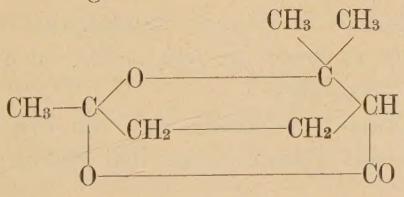
Im Jahre 1904 haben Rupe und Lotz[1]) gezeigt, daß Cineolsäure:



oder noch besser Cineolsäureanhydrid:

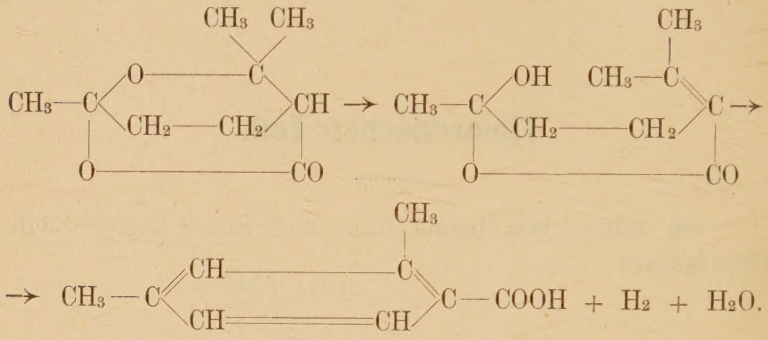


beim Behandeln mit concentrierter Schwefelsäure in der Kälte unter Abspaltung von Kohlenoxyd (und Wasser bei Anwendung von Cineolsäure) leicht in das Lakton einer isomeren Oxycinensäure übergeht:

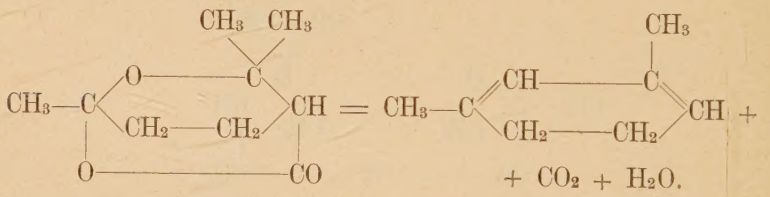


[1]) Rupe u. Lotz, Ber. 39. 4083. [1906]. Die Arbeit ist schon im Jahre 1904 ausgeführt worden. Die Publikation mußte aber verschiedener Umstände halber aufgeschoben werden.

Dieses Lakton hat eine starke Neigung zur Ringbildung. Beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure liefert es glatt 1—3—4-Dimethylbenzoësäure:



Derselbe Ringschluß vollzieht sich auch, wenn man das Lakton mit Chlorzink auf 70°—80° erwärmt. Es ensteht dabei wahrscheinlich als Zwischenprodukt eine Dihydrodimethylbenzoësäure, die aber sofort Kohlensäure abspaltet und in Dihydro-meta-xylol übergeht:



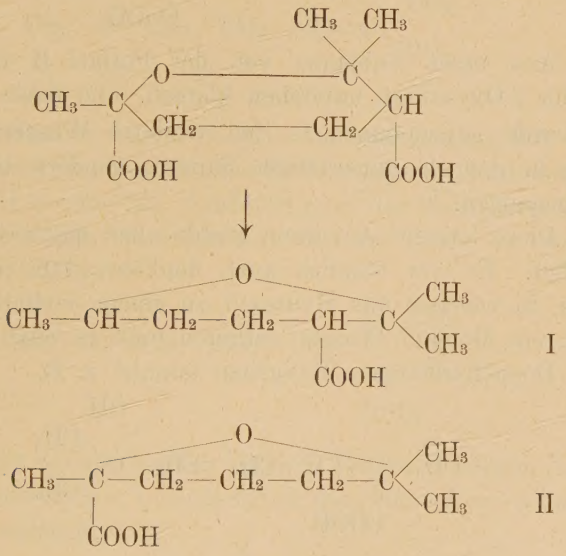
Es lag nun der Gedanke nahe, daß diese starke Neigung zur Ringbildung eine allgemeine Eigenschaft derjenigen Körper sei, die zwischen den C-Atomen 2 und 6 einen Oxydring besitzen. Einfache Oxyde dieser Konstitution sind von Rupe und Schlochoff [1]) dargestellt worden. Sie wurden aber der schlechten Ausbeuten wegen, in denen sie entstanden, nicht zu weitern Untersuchungen verwendet.

Dagegen schien eine Säure, die von Rupe [2]) zum Teil in Gemeinschaft mit Ronus unter den Spaltungsprodukten

[1]) Rupe u. Schlochoff, Ber. 38. 1498 [1905].

[2]) Rupe, Ber. 33. 1129 [1900].
Rupe u. Ronus, Ber. 33. 3541 [1900].
Rupe u. Ronus, Ber. 34. 2191 [1901].

der Cineolsäure entdeckt worden ist, dazu besonders geeignet. Rupe erhitzte die Cineolsäure mit Wasser auf 160° und erhielt dadurch ein Gemenge von Säuren, die er in einen in Äther leicht und einen in Äther schwer löslichen Teil sondern konnte. Aus dem leicht löslichen Anteil wurde unter anderm eine schön kristallisierende Säure erhalten, die mit dem Namen Cinensäure belegt wurde. Sie ist gegen Kaliumpermanganat vollkommen beständig und geht weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid eine Verbindung ein. Sie enthält also noch den ursprünglichen Cineolring und ist durch Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus Cineolsäure entstanden, und zwar kann die Abspaltung an der einen oder an der andern Carboxylgruppe erfolgt sein:

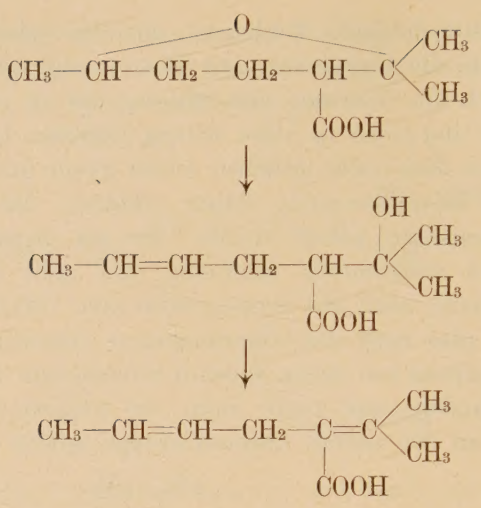


I

oder:

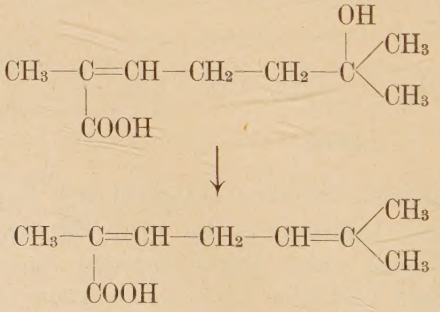
II

Aus folgenden Gründen entschied sich Rupe zuerst für die erste dieser beiden Formeln: Beim Erhitzen der Cinensäure mit Wasser unter Druck entsteht eine ungesättigte Säure, die ihrem Verhalten nach als Oxysäure charakterisiert ist, und zwar als β-Oxysäure, da sie beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ein Molekül Wasser verliert und in eine zweifach ungesättigte Säure übergeht:

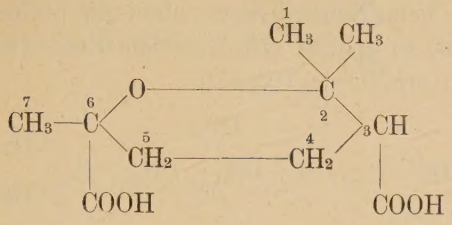


Aus einer Substanz von der Formel II hätten nur δ- oder ε-Oxysäuren entstehen können, und diese wären — so wurde angenommen — bei weiterer Wasserabspaltung nicht in doppelt ungesättigte Säuren, sondern in Laktone übergegangen.

Diese letztere Annahme wurde aber später wieder bezweifelt. Es war nämlich auch denkbar, daß eine ε-Oxysäure, in welcher das Hydroxyl an einem tertiären C-Atom steht, ein Molekül Wasser verlieren, und in eine Säure mit zwei Doppelbindungen übergehen könnte, z. B.

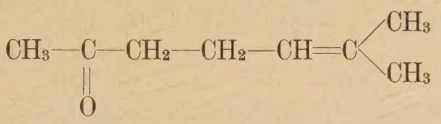


Für die Formel I sprach aber wieder der Umstand, daß man es für wahrscheinlicher halten mußte, daß bei der Bildung der Cinensäure aus Cineolsäure

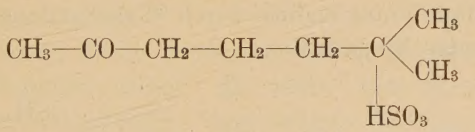


das Carboxyl am tertiären C-Atom (6) eher abgespalten worden sei, als das am C-Atom 3.

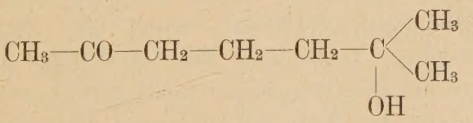
Volle Klarheit in dieser Sache brachte die von Rupe und Schlochoff[1]) ausgeführte Synthese der Cinensäure. Als Ausgangsmaterial dazu diente das Methylheptenon,



dessen Konstitution durch die Arbeiten von Bouveault[2]) und Verley[3]), denen die Synthese des Ketones gelang, vollkommen sicher gestellt worden ist. Schüttelt man das Methylheptenon einige Stunden mit Schwefelsäure von ca. 40%, so erhält man eine Sulfosäure:[4])



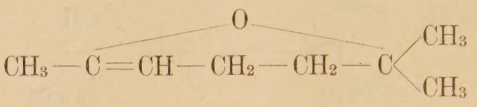
die aber nicht isoliert werden konnte. Bei vorsichtigem Neutralisieren ihrer sauren Lösung erhält man einen Keto-Alkohol folgender Konstitution:



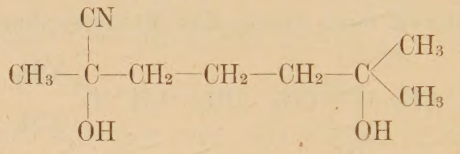
---

[1]) Rupe u. Schlochoff, Ber. 38. 1502 [1905].
[2]) Bouveault, Compt. rend. 122. 1423.
[3]) Verley, Bull. soc. chim. (3) 17. 191. [1897].
[4]) Verley, Bull. soc. chim. (3) 17. 184. [1897].

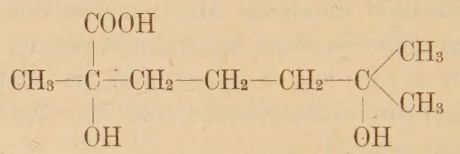
Wendet man beim Neutralisieren nicht die nötigen Vorsichtsmaßregeln an, so spaltet sich aus dem Keto-Alkohol Wasser ab, und man erhält ein Oxyd:[1])



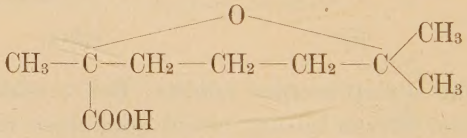
Für die Synthese der Cinensäure wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß in guter Ausbeute der Keto-Alkohol (Methylheptanonol) entstand. Daraus sollte durch Anlagerung von Blausäure ein Dioxynitril:



und durch Verseifung desselben eine Dioxysäure:



entstehen, und daraus endlich durch Wasserentzug eine Cinensäure folgender Konstitution:

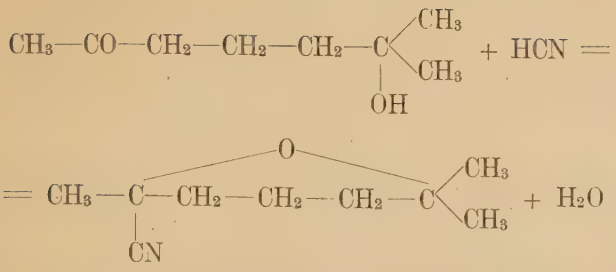


Diese mußte dann mit der natürlichen (aus Cineolsäure dargestellten) Cinensäure entweder isomer oder identisch sein.

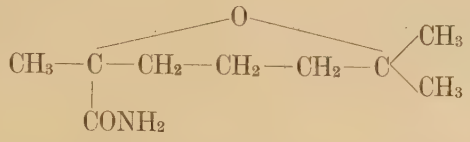
Die Neigung zur Bildung des Oxydringes ist so groß, daß das Nitril der Dioxysäure gar nicht gefaßt werden konnte. Beim Behandeln des Keto-Alkohols mit Blausäure entstand unter Wasserabspaltung direkt das Nitril der Cinensäure:

---

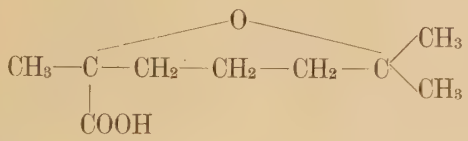
[1]) Es wäre von Interesse, das Verhalten dieses Körpers gegen Schwefelsäure zu studieren.



Dieses Nitril wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Amid:



und dieses schließlich durch Kochen mit Natronlauge in die Cinensäure:



übergeführt.

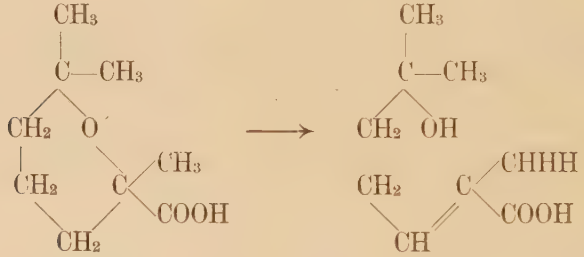
Auf Grund dieser Synthese war die Konstitution dieser Säure vollkommen sicher. Es stellte sich heraus, daß sie mit der aus Cineolsäure dargestellten Cinensäure identisch war. Von den beiden für die Cinensäure aufgestellten Formeln ist also sicher Formel II (pg. 7) die richtige.

Durch die Synthese ist die Cinensäure eine verhältnismäßig leicht zugängliche Säure geworden. Sie wurde von mir dargestellt, um damit eine Untersuchung darüber auszuführen, ob auch die Cinensäure eine starke Neigung zur Ringbildung zeige, wie das Lakton von Rupe und Lotz.

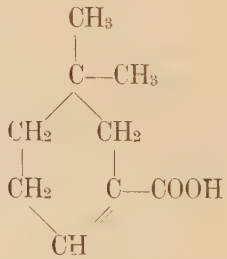
Durch Einwirkung concentrierter Schwefelsäure in der Kälte auf fein gepulverte Cinensäure entstanden in der Tat zwei neue Körper, die leicht voneinander getrennt werden konnten, da der eine ein Lakton, der andere eine Säure war.

1. Die Säure.

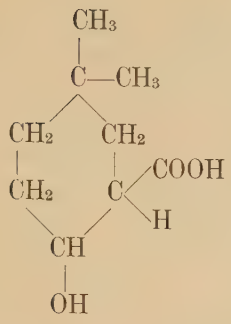
Durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck konnte diese Säure rein erhalten werden. Sie bildet eine farblose, dicke Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch. Gegen Permanganat ist sie vollkommen beständig. Mehrere Analysen und die Titration stimmten auf die Formel $C_9 H_{16} O_3$. Es schien wahrscheinlich, daß sie eine Oxysäure war. Ihre Entstehung aus der Cinensäure konnte man sich folgendermaßen vorstellen: Zuerst wird der Oxydring der Cinensäure gesprengt und es entsteht eine Oxysäure:



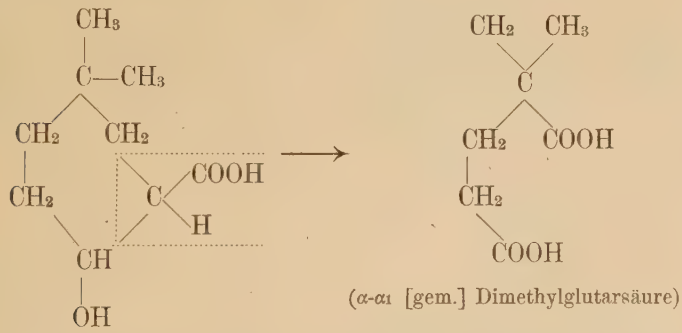
aus welcher aber sofort unter Ringschluß ein Molekül Wasser abgespalten wird:



Das abgespaltene Wasser lagert sich aber gleich an die Doppelbindung wieder an und es entsteht eine β-Oxysäure:



In dieser Annahme wurde ich dadurch bestärkt, daß bei der Oxydation dieser Säure mit concentrierter Salpetersäure in guter Ausbeute ein schön kristallisierender Körper entstand, der als α-α₁-(gemini)-Dimethylglutarsäure identifiziert werden konnte. Die Analyse und der Schmelzpunkt der Säure selbst, sowie die Schmelzpunkte des Anhydrides, des Anilin- und des Toluidinderivates stimmten genau mit den in der Literatur bei α-α₁-Dimethylglutarsäure gefundenen Daten überein. Diese Reaktion ließ sich mit der angenommenen Konstitution sehr wohl in Einklang bringen:



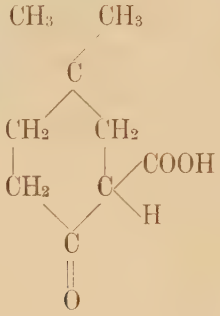
(α-α₁ [gem.] Dimethylglutarsäure)

Wie viele β-Oxysäuren, so hätte auch diese mit Leichtigkeit Wasser abspalten sollen. Sie tat dies aber nicht. Man konnte sie unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillieren. Nach mehrstündigem Kochen, sowohl mit 25 %iger Schwefelsäure, als auch mit wasserfreier Ameisensäure, war sie noch vollständig unzersetzt. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verlor sie kein Wasser, sondern ging in ein Anhy-

drid über. Deshalb mußte die Annahme, daß hier eine β-Oxysäure vorliege, fallen gelassen werden.

Zu meiner Überraschung fand ich, daß ich es mit einer Ketosäure zu tun hatte: es gelang mir, ein prächtig kristallisierendes Semicarbazon und ein Oxim darzustellen.

Nun war es aber unmöglich, für eine Ketosäure mit *geschlossener* Kohlenstoffkette und der Zusammensetzung $C_9 H_{16} O_3$ eine Formel zu finden. Da die Analysen für die Zusammensetzung $C_9 H_{16} O_3$ keine absolute Sicherheit gewährten, wurde eine Formel $C_9 H_{14} O_3$:



noch für möglich gehalten. Solch ein Körper wäre eine β-Ketosäure. Dieckmann[1]) hat aber gezeigt, daß zyklische β-Ketosäuren sich verhalten, wie die Acetessigsäure. Die von Dieckmann dargestellte β-Ketohexamethylencarbonsäure verhielt sich im Gegensatz zu meiner Säure wie folgt:

β-Ketohexamethylencarbonsäure	*Säure $C_9 H_{16} O_3$*
Fest.	Flüssig.
Zerfiel schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von einigen Tagen unter Abgabe von Kohlensäure.	Konnte monatelang aufbewahrt werden, ohne die geringste Zersetzung.
Beim Erwärmen trat stürmische Kohlensäureentwicklung ein.	Konnte unter gewöhnlichem Druck destilliert werden.

[1]) Dieckmann, Liebig's Annalen. 317. 98.

Eisenchlorid erzeugte in alkoholischer Lösung von Säure und von Ester eine tiefblaue Färbung.

Der Ester erleidet durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatte Ketonspaltung.

Durch Kochen des Esters mit alkoholischem Kali entsteht eine Dicarbonsäure.

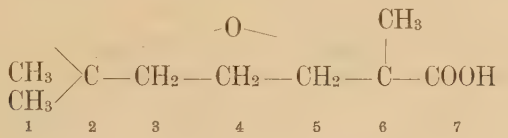
Weder die Säure noch der Ester gaben mit Eisenchlorid eine Färbung.

Der Ester entstand durch 6stündiges Kochen mit 40%-igerSchwefelsäureund Alkohol.

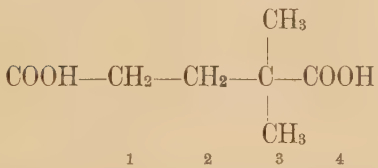
Der Ester wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge zur Säure verseift.

Um mir über die Zusammensetzung der Säure vollkommene Klarheit zu verschaffen, analysierte ich das leicht rein darstellbare Semicarbazon, ebenso das Oxim und den Aethylester. Schließlich regenerierte ich die Säure aus ihrem Semicarbazon und analysierte sie wieder. Alle diese Analysen stimmten auf die Formel $C_9 H_{16} O_3$. Auch die Molekularrefraktion stimmte nur auf eine Formel $C_9 H_{16} O_3$. An dieser Zusammensetzung konnte also nicht mehr gezweifelt werden. Die Annahme einer Ringformel war somit nicht mehr haltbar.

Wurde aber eine offene Kette angenommen, so war die Bildung von α-α_1-Dimethylglutarsäure sehr schwierig zu erklären. Schreiben wir die Formeln der Cinensäure und der α-α_1-Dimethylglutarsäure nebeneinander:



und

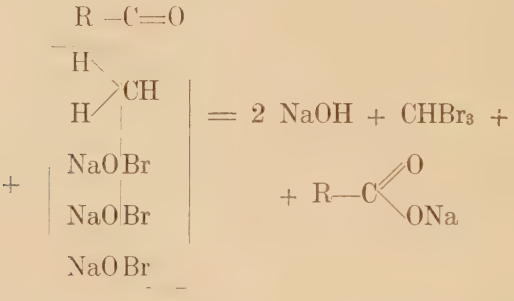


so sehen wir, daß in der letzteren am C-Atom 3 eine Methylgruppe mehr sitzt, als am entsprechenden C-Atom (6) der

Cinensäure. Es muß also auf irgend eine Weise eine Wanderung einer Methylgruppe von C-Atom 1 nach dem C-Atom 6 stattgefunden haben. Eine solche kann aber nur mit der Annahme erklärt werden, daß sich zuerst die Kette der Cinensäure geschlossen hat; aus diesem ringförmigen Körper kann dann durch Aufspaltung und Oxydation mit Salpetersäure leicht die α-α_1-Dimethylglutarsäure entstanden sein. Somit stieß ich auch mit der Annahme, daß die Säure $C_9 H_{16} O_3$ eine offene Kette bilden müsse, auf Widersprüche.

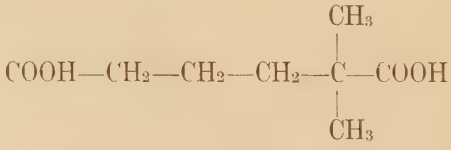
Um die Konstitution sicher feststellen zu können, mußte noch die Stellung der Ketogruppe ermittelt werden. Es zeigte sich, daß sie am Ende einer Kette stand, und zwar verbunden mit einer Methylgruppe als CH_3-CO-Gruppe. Beim Schütteln mit Natriumhypobromid entstand nämlich Bromoform. Allgemein geben ja Körper mit der Gruppe $-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$ Bromoform und eine Säure:

$$\begin{array}{l} R-C=O \\ \begin{array}{l} H\diagdown \\ H\diagup CH \\ \quad | \\ NaO\,Br \\ NaO\,Br \\ NaO\,Br \end{array} \end{array} = 2\ NaOH + CHBr_3 + R-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown ONa\end{smallmatrix}$$



Also mußte auch hier noch eine Säure entstanden sein. In der Tat konnte in guter Ausbeute und Reinheit eine Säure gewonnen werden, die als α-α_1-(gemini)-Dimethyladipinsäure:

$$COOH-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-COOH$$



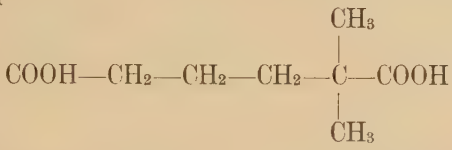
erkannt wurde. Titration und Elementaranalyse stimmten auf eine solche Säure. Der Schmelzpunkt stimmte mit den

Angaben von Tiemann[1]) über die von ihm als Spaltungsprodukt der Isogeronsäure erhaltenen α-α₁-Dimethyladipinsäure überein. Selbst wenn die Säure von Tiemann nicht bekannt gewesen wäre, so hätte ich mein Spaltungsprodukt dennoch als α-α₁-Dimethyladipinsäure ansprechen müssen, da ja die gleiche Ketosäure mit Salpetersäure α-α₁-Dimenthylglutarsäure lieferte. Beim Erwärmen mit concentrierter Salpetersäure ging meine α-α₁-Dimethyladipinsäure in α-α₁-Dimethylglutarsäure über.

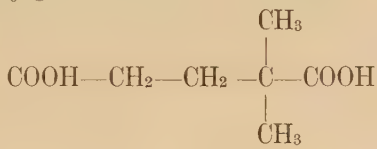
Wir haben also folgende Spaltungsprodukte der Ketosäure:

1. Methyl, CH_3, nämlich Bromoform;

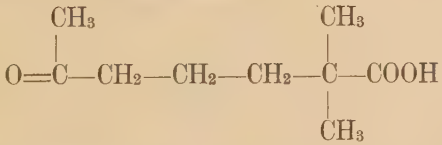
2. das übrig bleibende Säureradical, nämlich die α-α₁-Dimethyladipinsäure:



3. ein weiteres Spaltungsprodukt dieser selbst, nämlich die α-α₁-Dimethylglutarsäure:

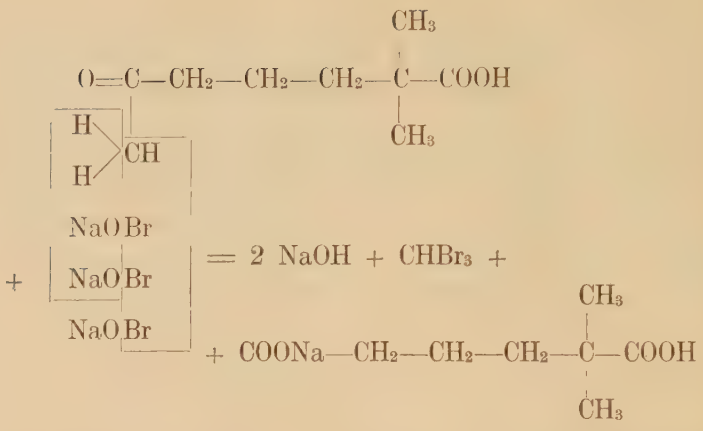


Aus diesen Produkten läßt sich mit Sicherheit die Formel der Ketosäure konstruieren. Sie ist eine δ-Acetyl-α (gemini)-dimethyl-n-valeriansäure:



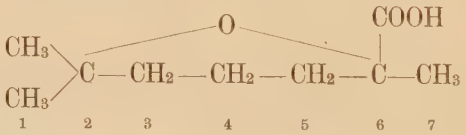
Nur aus einer Säure dieser Konstitution kann durch Natriumhypobromid α-α₁-Dimethyladipinsäure entstanden sein:

[1]) Tiemann, Ber. 31. 883. [1898].

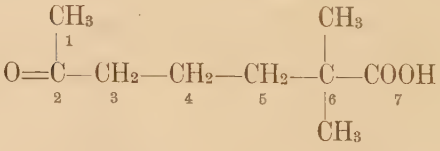


Eine solche Säure ist schon von Tiemann[1]) gefunden worden. Er nennt sie Isogeronsäure. Es war zu erwarten, daß meine Säure mit der Tiemannschen identisch sei. Sie war es aber nicht: die Isogeronsäure ist in Wasser leicht, meine Säure aber ziemlich schwer löslich. Namentlich aber liegen die Schmelzpunkte der Semicarbazone circa 25° auseinander. Es scheint hier also eine Isomerie vorzuliegen. Worauf diese beruhen mag, läßt sich noch nicht erklären.

Schreibt man nun die Formeln der Cinensäure und der neuen Ketosäure untereinander:



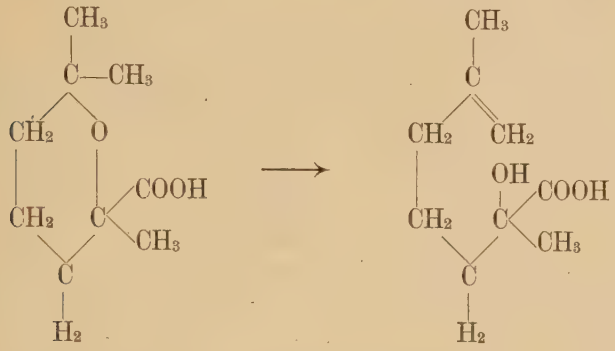
und



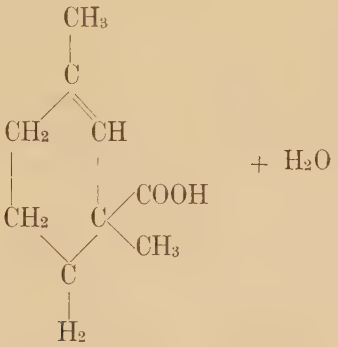
so ist noch zu erörtern, wie die Wanderung einer Methylgruppe vom C-Atom 1 zum C-Atom 6 erfolgt sein kann.

[1]) Tiemann, Ber. 31. 883. [1898].

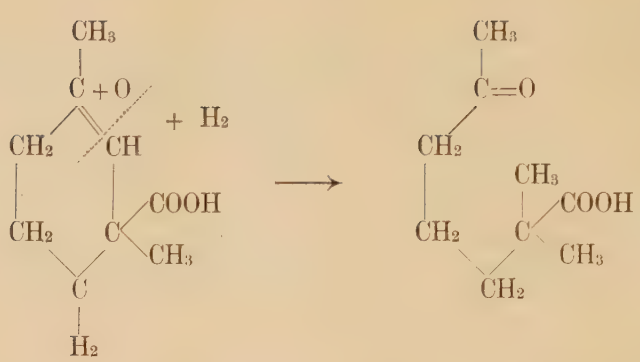
Man findet aber eine vollkommen befriedigende Erklärung durch die Annahme, daß die Cinensäure zuerst in ein Zwischenprodukt mit geschlossener Kette übergeführt worden ist. Dieses konnte aber nicht isoliert werden, weil der Ring unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasser sofort wieder aufgesprengt wurde. Demnach muß sich die Reaktion in folgenden Phasen abgespielt haben: Zuerst wird der Oxydring der Cinensäure aufgesprengt, und es entsteht eine Doppelbindung:



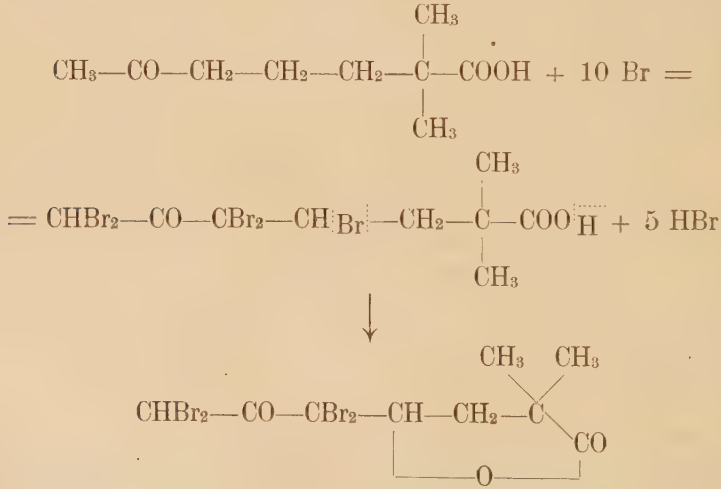
Dieser Körper spaltet ein Molekül Wasser ab, und der Ring wird geschlossen:



Das abgespaltene Wasser lagert sich aber sofort wieder an, und zwar so, daß die Doppelbindung erhalten bleibt, und der Ring aufgesprengt wird:



Es sei noch erwähnt, daß es auch versucht wurde, durch Behandeln mit Brom Spaltungsprodukte der Ketosäure zu erhalten. Es entstand dabei ein schön kristallisierender Körper, der 4 Atome Brom enthielt und sich schon beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol zum Teil zersetzte. Er löste sich erst nach längerm Kochen in Soda; er ist also ein Lakton. Die alkalische Lösung entfärbt große Mengen von Kaliumpermanganat. Beim Kochen mit Soda ist somit Zersetzung eingetreten. Die Reaktionen, die zu diesem Körper führten, kann man sich vorstellen, wie folgt:



Diese Formeln sind natürlich durchaus hypothetisch. Die Analyse stimmte annähernd auf diese letzte Formel.

Die Behandlung der Ketosäure mit Brom verlor indes ihre Bedeutung, sobald die Spaltung mit alkalischer Bromlauge gefunden war. Da durch diese die Konstitution meiner Ketosäure sicher festgestellt war, wurde der durch Brom entstandene Körper nicht mehr genauer untersucht.

2. Das Lakton.

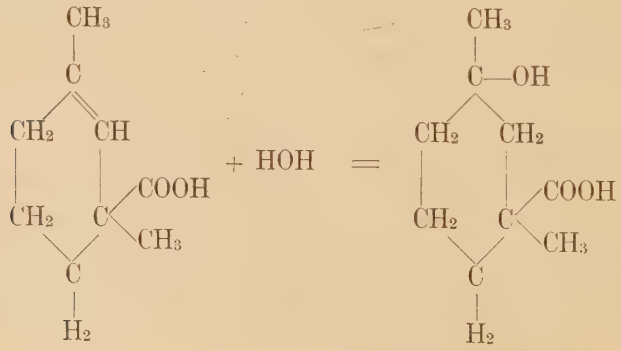
Der zweite Körper, der bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Cinensäure entstand, ist ein Lakton. Er bildet schöne, flächenreiche Kristalle, die bei 50° schmelzen. In Soda löst er sich erst nach längerem Kochen. Gegen Permanganat zeigt er eine ganz außergewöhnliche Beständigkeit. Eine Doppelbindung kann also nicht vorhanden sein. Die Elementaranalyse ergab für das Lakton die Zusammensetzung $C_9 H_{14} O_2$. Titration und Analyse des Calciumsalzes stimmten auf eine Oxysäure $C_9 H_{16} O_3$, und zwar sprach die Beständigkeit des Laktons gegen Alkalien für eine γ-Oxysäure. Es konnte nun nicht daran gezweifelt werden, daß dieses Lakton eine cyklische Verbindung sei: denn eine gesättigte Oxysäure mit offener Kette kann nicht die Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_3$ ($C_9 H_{16} O_3$) haben. Einer solchen Säure müßte eine Formel $C_n H_{2n} O_3$ zukommen.

Leider ist es nicht gelungen, durch Oxydation die Constitution des Laktons sicher zu bestimmen. Durch Kochen mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde das Lakton gar nicht angegriffen; ebenso nicht durch langes Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd. Nach zweitägigem Erhitzen mit Kaliumpermanganat konnte der größte Teil des Laktons unverändert zurückgewonnen werden. Daneben entstand nur Kohlensäure und Oxalsäure. Mit Brom entstand ein sehr schön krystallisierender Körper, der aber beim Kochen mit Natronlauge oder mit alkoholischem Kali das unveränderte Lakton regenerierte. Durch rauchende Schwefelsäure entstand eine Sulfosäure, deren Bariumsalz mit Salpeter-Schwefelsäure im Rohr auf 100° erhitzt wurde. Es bildete sich dabei ein schön krystallisierender Nitrokörper vom Schmelzpunkt 182°. Ich

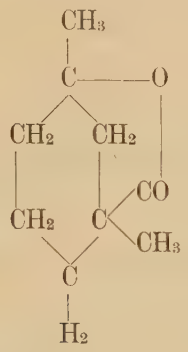
hielt ihn lange für Nitro-meta-tolylsäure. Es zeigte sich aber, daß er Schwefel enthielt, und also wohl eine noch unbekannte Substanz repräsentierte. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt ich eine ölige Säure, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Ihr Calciumsalz konnte aus seiner wässerigen Lösung mit Alkohol ausgefällt werden. Die Analysen der Säure und des Calciumsalzes stimmten annähernd auf Glutarsäure. Das für diese charakteristische, schwer lösliche Zinksalz konnte aber nicht erhalten werden.

Weitere Versuche zur Darstellung eines brauchbaren Oxydationsproduktes konnten leider nicht mehr angestellt werden, da es mir am nötigen Material fehlte. Das Lakton entsteht nämlich nur in sehr geringer Ausbeute: aus 100 gr Cinensäure konnten kaum 10 gr des reinen Laktons gewonnen werden.

Trotzdem scheint mir die Constitution zweifellos zu sein, da dieses Lakton offenbar in nahem genetischem Zusammenhange steht zu jener cyklischen Verbindung, von der, wie oben gezeigt wurde, angenommen wird, daß sie sich als Zwischenprodukt bei der Entstehung der Ketosäure gebildet hat. Es ist nun sehr leicht möglich, daß von dieser cyklischen Verbindung nur ein Teil unter Aufsprengung des Ringes in die Ketosäure übergeht. Beim andern Teil bleibt der Ring erhalten, und es lagert sich Wasser an die Doppelbindung an. Wie immer in solchen Fällen, lagert sich die Hydroxylgruppe an das tertiäre C-Atom an. Es entsteht eine 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoësäure-3:

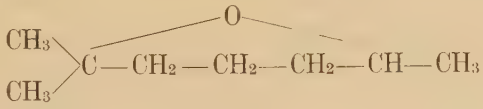


Diese Säure ist eine γ-Oxysäure, die sehr leicht in ein Lakton übergeht:



Man sieht daraus, daß die sichere Feststellung der Constitution der Ketosäure auch der Constitution des Laktons einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verleiht.

Bei der Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Cinensäure entsteht neben der Ketosäure und dem Lakton in kleinen Mengen eine niedrig siedende, flüssige Substanz, die als identisch mit dem von Rupe und Schlochoff[1]) dargestellten Cinen:



erfunden wurde.

[1]) Rupe u. Schlochoff, Ber. 38. 1498. [1905].

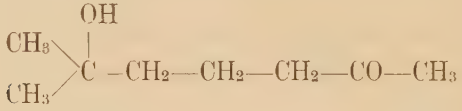
Experimenteller Teil.

Synthese der Cinensäure.

Die Synthese der Cinensäure ist zwar schon von Rupe und Schlochoff[1]) beschrieben worden: bei der Verarbeitung von circa 500 gr Methylheptenon bis zur Cinensäure habe ich aber Gelegenheit gehabt, ihre Methoden genau zu studieren und in einigen Punkten zu vereinfachen oder zu verbessern.

Methylheptanonol.

(β-Oxy-ζ-keto-β-methyl-heptan).



Es erwies sich als das beste, das Methylheptenon in Mengen von 50 gr zu verarbeiten. Eine solche Portion wird mit 500 gr Schwefelsäure von 35% auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis beinahe kein ungelöstes Öl mehr zu sehen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot und nimmt einen an Oenanthol erinnernden Geruch an. Die Zeit, die bis zum völligen Verschwinden des Methylheptenons erforderlich ist, hängt sehr von der Temperatur ab. An einem heißen Sommertage (Temp. ca. 28° C) war schon nach 2½ Stunden alles Öl gelöst. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (15°—18° C) müssen 50 gr Methylheptenon 5 bis 6 Stunden geschüttelt werden. Die saure Lösung wird dann durch ein nasses Filter

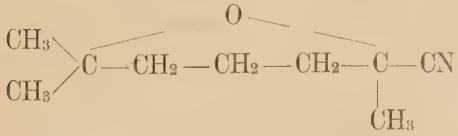
[1]) Rupe u. Schlochoff, Ber. 38. 1502. [1905].

gegossen, wobei etwas ungelöstes Öl und Harz zurückbleibt. Dann läßt man unter sorgfältiger Kühlung mit Kältegemisch und unter beständigem Rühren mittelst einer Turbine 350 ccm Natronlauge von 30% langsam zutropfen. Die Temperatur soll dabei 20° nicht übersteigen, da sonst immer zum Teil das von Verley [1]) beschriebene cyklische Oxyd (pg. 10) entsteht. Um einen großen Überschuß an Natronlauge zu vermeiden, wird bei Gegenwart von einigen Tropfen Phenolphtalein neutralisiert.

Die schwach alkalische Lösung wird im Extractionsapparat während 6 Stunden mit Äther extrahiert, und die Äther-Lösung über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Keto-Alkohol bei gutem Vacuum destilliert. Er zeigt folgende Siedepunkte: unter 9 mm Druck 106°, 14 mm 111°—113°. Schon nach der ersten Destillation bildet er ein vollkommen farbloses, etwas dickes Öl von schwachem rosenartigem Geruch. 50 gr Methylheptenon liefern 48 gr einmal destilierten Keto-Alkohols.

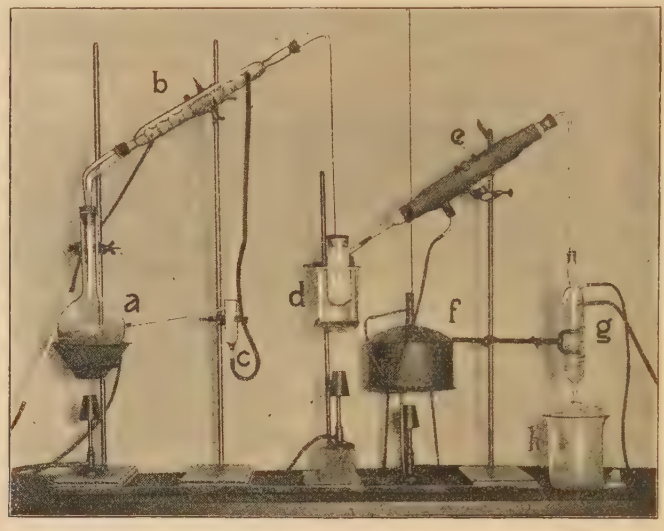
Bei der Destillation einer Portion dieses Keto-Alkohols wurde infolge eines Unfalls im Apparate die auf circa 100° erhitzte Masse plötzlich beinahe unter gewöhnlichen Druck gebracht. Dabei spaltete sich unter heftigem Sieden Wasser ab und bei der Destillation ging ohne constanten Siedepunkt ein Gemisch von Wasser mit einem Öl über. Dieses Öl wurde in Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zeigte es einen Siedepunkt von 125°—128° (Cyklisches Oxyd v. Verley: Siedepunkt 129°). Der gewünschte Keto-Alkohol entstand bei diesem Versuche gar nicht.

Nitril der Cinensäure.



[1]) Verley, Bull. soc. chim. [3]. 17. 184. [1897].

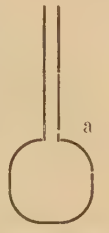
Die Anlagerung von Cyanwasserstoff an den Keto-Alkohol vollzieht sich sehr schwierig; in befriedigender Ausbeute gelingt sie nur durch Erhitzen mit wasserfreier Blausäure im Rohr. Den Apparat, der zur Darstellung der Blausäure benutzt wurde, zeigt untenstehende Photographie.



Der Kolben a wird bis zu $^1/_4$ seines Volumens mit festem gelbem Blutlaugensalz gefüllt, und dann der Apparat vollständig zusammengesetzt. Darauf wird der Kolben bis etwas über die Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile conc. H_2SO_4 u. H_2O) gefüllt und durch vorsichtiges Erhitzen die Entwicklung der Blausäure eingeleitet. In den Kühler b tritt nun zunächst ein Gemisch von Wasser- und Blausäuredämpfen. Das Kühlwasser wird darum so reguliert, daß wohl der Wasserdampf, nicht aber die Blausäure condensiert wird. Da der Siedepunkt der Blausäure bei 26,5° liegt, soll das Thermometer im Apparätchen c eine Temperatur von 28°—35° zeigen. Die feuchten Cyanwasserstoffdämpfe streichen sodann durch den Apparat d, der mit $CaCl_2$ beschickt ist und durch warmes Wasser über den Siedepunkt der Blausäure erhitzt wird, und dann durch das

Rohr e, das ebenfalls mit $CaCl_2$ gefüllt ist. Aus dem Kessel f wird Wasserdampf durch den Kupfermantel getrieben, der das Rohr e umgibt. Der vollkommen trockene Cyanwasserstoff gelangt dann in den Kühler g und tropft als farblose, leichte Flüssigkeit in die gut gekühlte Vorlage h. Bei Verwendung guter Gummistopfen ist die Darstellung wasserfreier Blausäure in diesem Apparate gefahrlos. In einem Nachmittage konnte $^1/_4$ Liter HCN dargestellt werden.

Zum Einschmelzen des Keto-Alkohols mit Blausäure wurden Kolben verwendet, wie sie nebenstehende Figur zeigt. Die Kugel faßt circa 150 ccm, der innere Durchmesser des Halses beträgt 5 mm. Mit Hilfe eines Kapillartrichterchens wurden zuerst 50 gr Keto-Alkohol eingefüllt, und dann der Kolben einige Minuten ins Eis gestellt; sodann wird unter dem Abzuge ein gleiches Volumen Blausäure zugegeben. Das Zuschmelzen des dünnen Halses geht sehr rasch und ist daher gefahrlos.



Die so gefüllten Kolben wurden nach den Angaben von Rupe und Schlochoff im Wasserbade auf 80° erwärmt, und zwar so, daß die Hälfte des Halses aus dem Wasser herausragte. Dennoch trat zweimal Zersetzung der Blausäure und Abscheidung schwarzer Massen ein. Es scheint mir, daß diese Erscheinung dann eintrat, wenn durch die immer etwas auftretende Abscheidung von Harzen an der Stelle a, die Verbindung der Substanz mit dem aus dem Wasser herausragenden Kolbenhals unterbrochen war. Die Zersetzung trat nie mehr ein, sobald die Kolben nicht mehr im Wasserbade, sondern in einer weiten Blechbüchse im Luftbade während 24 Stunden auf 50°—60° erhitzt wurden. Es blieb im Kolben eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, in der Wassertropfen suspendiert waren. Der Kolben wird geöffnet, der Inhalt in einen größern Rundkolben gespült, und die überschüssige Blausäure an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das zurückbleibende Öl wird mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen, über $CaCl_2$ getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum destilliert.

Das so gewonnene Cinensäurenitril ist sehr rein. Es destillierte unter 13 mm Druck bei 76°, 9 mm 74,5°. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Nitrilgeruch. Aus 50 gr Keto-Alkohol erhielt ich 47 gr Nitril. Aus zwei Kolben, in denen Verkohlung eingetreten war, konnten durch Behandeln der schwarzen Massen mit Äther noch 67 gr Nitril gewonnen werden (aus 100 gr Keto-Alkohol).

Verseifung des Cinensäurenitrils.

Gleiche Teile Cinensäurenitril, Aethylalkohol und methylalkoholisches Kali 1:2 werden 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ziemlich viel Kaliumsalz der Cinensäure als hellgelbe feste Masse aus. Durch Zusatz von Wasser wird diese wieder in Lösung gebracht. Darauf wird mit Salzsäure vorsichtig schwach sauer gemacht und dann wieder Soda-Lösung zugegeben bis zur schwach alkalischen Reaktion. Schließlich wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis sicher aller Alkohol verjagt ist. Das Cinensäureamid scheidet sich dabei auf der Oberfläche der Flüssigkeit als hellgelbes Öl ab, das beim Erkalten fest wird. Nachdem das Amid auf der Nutsche abgesaugt, und mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird das Filtrat eingedampft, bis die anorganischen Salze sich auszuscheiden beginnen. Aus dieser concentrierten Lösung wird die Cinensäure mit Salzsäure als hellgelbes Pulver ausgefällt. Aus 50 gr Cinensäurenitril wurden auf diese Weise 31,5 gr Cinensäureamid und 18 gr Säure erhalten.

Das Amid wird im Kupferkolben 3 Stunden mit verdünnter Natronlauge (gleiche Teile conc. Natronlauge von 29 % u. Wasser) am Rückflußkühler gekocht. Die noch etwas nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wird bis zur Crystallhaut eingedampft und dann mit Salzsäure versetzt. Die ausfallende Cinensäure ist von Kupfersalzen etwas grün gefärbt. Aus den 31.5 gr Amid habe ich 29 gr rohe Säure erhalten,

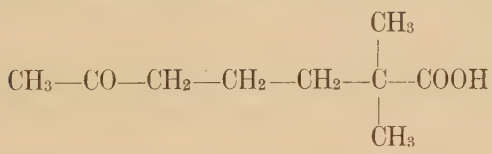
sodaß also aus 50 gr Cinensäurenitril 47 gr rohe Cinensäure gewonnen wurden.

Die so dargestellte Säure wurde im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet und direkt zur weitern Verarbeitung verwendet.

Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Cinensäure.

30 gr trockene, fein gepulverte Cinensäure werden in kleinen Portionen in 300 gr concentrierte, reine, mit Kältegemisch stark gekühlte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) eingetragen. Es entsteht dabei eine sehr dickflüssige, braune Lösung mit schwachem Geruch nach Schwefeldioxyd. Wenn alle Cinensäure gelöst ist, was nach circa einer Stunde der Fall ist, wird der Kolben aus dem Kältegemisch herausgenommen, mit einem Chlorcalciumrohr versehen, und noch 20 Stunden stehen gelassen. Darauf wird die dicke Lösung auf Eis gegossen und die dadurch entstandene Emulsion 15 Stunden lang im Extractionsapparat mit Äther extrahiert. Die so erhaltene Lösung enthält — wie im theoretischen Teil erwähnt wurde — eine Säure und ein Lakton. Um diese voneinander zu trennen, wird die ätherische Lösung $2^1/_2$ Stunden auf der Schüttelmaschine mit Soda-Lösung geschüttelt. Das Lakton bleibt im Äther, die Säure aber wird von dem wässrigen Natriumcarbonat gebunden.

δ-Acetyl-α (gemini)-dimethyl-n-valeriansäure.



Die Soda-Lösung, in der sich die Ketosäure befindet, wird im Scheidetrichter bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt. Es bildet sich dabei eine Emulsion, die

mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt wird. Der ätherische Extract wird über ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet und schließlich wird der Äther abdestilliert. Der ziemlich dunkel gefärbte Rückstand wird im Vacuum destilliert; er zeigt zunächst noch keinen constanten Siedepunkt: unter 11 mm Druck geht er von 164° bis 175° über. Es bleibt ein erheblicher Harzrückstand im Kolben. Während der Destillation erfüllt sich der Apparat mit weißen Nebeln. Dies kann vermieden werden, indem man die Kapillare mit einem Kohlensäureapparat verbindet, also statt Luft Kohlensäure einleitet. Die einmal destillierte Säure wird fraktioniert und zeigt dann schon ziemlich constante Siedepunkte:

unter 11 mm 166°—168° F. i. D.
„ 11 „ 166°—167° F. i. D.
„ 10 „ 164°—166° F. i. D.

Die Destillation ganz reiner Substanz mit geprüftem Normalthermometer ergibt den Siedepunkt 168,8° bis 169,4° unter 11,5 mm Druck. Beste Ausbeute: 10 gr einmal destillierte Ketosäure aus 30 gr Cinensäure.

Die Ketosäure konnte unter gewöhnlichem Druck destilliert werden. Bei einem Barometerstand von 739 mm ging sie bei 275° bis 280° über. Es bildete sich ziemlich viel Harz, das im Kölbchen zurückblieb. Die so destillierte Säure ist gegen Permanganat noch immer sehr beständig.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2198 gr Substanz gaben 0,5049 gr CO_2
und 0,1856 gr H_2O.

II. 0,1586 gr Substanz gaben 0,3647 gr CO_2
und 0,1334 gr H_2O.

Auf $C_9H_{16}O_3$ berechnet C: 62,74%; H: 9,36%.
Gefunden I. C: 62,65%; H: 9,48%.
„ II. C: 62,70%; H: 9,41%.

Die Substanz verbrennt sehr schwer. Zuerst ergaben einige Analysen einen zu niedern Kohlenstoffgehalt. Erst bei der Verbrennung der mit feinem Kupferoxyd vermischten Substanz erhielt ich die angegebenen Zahlen.

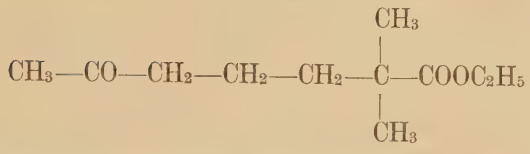
Titration: 0,3911 gr Säure verbrauchen
nach Berechnung 22,72 ccm $\frac{N}{10}$NaOH,
nach Versuch 22,72 ccm $\frac{N}{10}$NaOH.

Dichte bei 20°: $d_4^{20} = 1{,}0211.$

Brechungsindex: $N_D^{20} = 1{,}44883.$

Molekularrefraction auf eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$
berechnet: $\mathfrak{M}_D = 45{,}12.$
Gefunden: $\mathfrak{M}_D = 45{,}19.$

Aethylester.

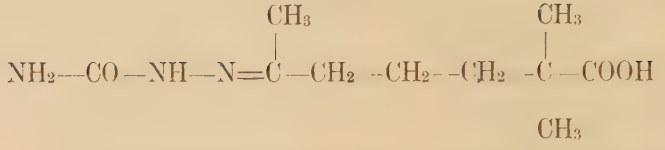


10 gr der Säure wurden mit demselben Volumen Schwefelsäure von ca. 40% versetzt, dann wird so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht und am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich ein Öl ab, das durch erneuten Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht wird. Nach sechsstündigem Kochen wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert worden ist, wird der Ester im Vacuum destilliert. Er siedet unter 12,5 mm bei 121,5°. Ausbeute: 5,3 gr Ester aus 10 gr Säure.

Bei der Darstellung dieses Esters wurde nur 40%ige Schwefelsäure verwendet, weil ursprünglich (als die Säure noch für eine Oxysäure gehalten wurde) durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure Wasserabspaltung bezweckt werden sollte. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester glatt zur Säure verseift.

Analyse: 0,1958 gr Substanz gaben 0,4794 gr CO_2
und 0,1789 gr H_2O.
Auf $C_{11}H_{20}O_3$ berechnet C: 65,95%; H: 10,07%.
Gefunden C: 65,80%; H: 10,08%.

Semicarbazon.



18 gr Semicarbazidchlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und dann bis zur alkalischen Reaction mit Soda versetzt. Diese Lösung wird mit einer alkalischen Lösung von 30 gr Ketosäure vereinigt und 12 Stunden stehen gelassen. Durch vorsichtiges Ansäuren mit Salzsäure wird dann das Semicarbazon vollständig ausgefällt. Ein großer Überschuß an Säure ist zu vermeiden, weil ein Teil des Semicarbazons dadurch zersetzt wird. Das mit Eiswasser gut ausgewaschene und dann gut getrocknete Semicarbazon wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in schönen, großen, farblosen, flächenreichen Krystallen von tafelförmiger Ausbildung. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 165°. 30 gr Säure lieferten 31 gr ganz reines Semicarbazon. Es löst sich schwer in Äther, Benzol, Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol und in Methylalkohol. In Soda löst es sich leicht und fällt beim Ansäuren unverändert wieder aus.

Analysen: 1. N-Bestimmungen.

I. 0,2031 gr Substanz gaben 34,5 ccm N bei 20,5° und 739 mm Barometerstand.

II. 0,2588 gr Substanz gaben 43,5 ccm N bei 23,5° und 744,5 mm Barometerstand.

Auf $C_{10}H_{19}O_3N_3$ berechnet N: 18,37%.

Gefunden I. N: 18,75%.

II. N: 18,41%.

2. C-H-Bestimmungen.

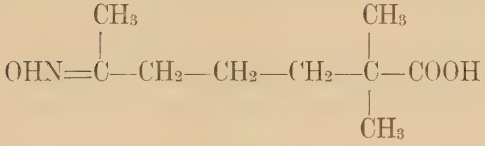
I. 0,1757 gr Substanz gaben 0,3376 gr CO_2 und 0,1421 gr H_2O.

II. 0,0450 gr Substanz gaben 0,0863 gr CO_2
und 0,0355 gr H_2O.
III. 0,1697 gr Substanz gaben 0,3250 gr CO_2
und 0,1260 gr H_2O.
Auf $C_{10}H_{19}O_3N_3$ berechnet: C: 52,34%; H: 8,35%.
Gefunden I. C: 52,40%; H: 9,04%.
II. C: 52,30%; H: 8,76%.
III. C: 52,23%; H: 8,30%.

Das Semicarbazon wurde in größerer Menge dargestellt, weil daraus die Ketosäure in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte (vide pg. 15). Die Zersetzung geschieht am besten durch zweistündiges Kochen des Semicarbazons mit 45%iger Phosphorsäure. Die regenerierte Säure wird in Äther aufgenommen und dreimal im Vacuum destilliert. Der mit dem Normalthermometer bestimmte Siedepunkt liegt unter 12,5 mm Druck bei 168°—168,5°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1507 gr Substanz gaben 0,3472 gr CO_2
und 0,1259 gr H_2O.
Auf $C_9H_{16}O_3$ berechnet C: 62,74%; H: 9,36%.
Gefunden: C: 62,84%; H: 9,35%.

Oxim.



3 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und dann bis zur alkalischen Reaction mit Soda versetzt. Diese Lösung wird mit einer alkalischen Lösung von 3 gr Ketosäure vereinigt und 2 Tage stehen gelassen. Da das Oxim in Wasser sehr leicht löslich ist, fällt es beim Ansäuren nicht aus. Die saure Lösung muß darum einige Male mit Äther extrahiert werden. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuumexsiccator bleibt das Oxim

als feste amorphe Masse zurück. Es ist in Wasser und allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Nur aus Schwefelkohlenstoff kann es umkrystallisiert werden. Man erhält es so in großen harten, farblosen Krystallen von prismatischer Form. Das zweimal umkrystallisierte Oxim zeigt den Schmelzpunkt 93°—93,5°. Ausbeute: 2 gr Rohprodukt aus 3 gr Säure.

Analyse: 0,1383 gr Substanz gaben 9.59 ccm N bei 21° und 747 mm Barometerstand.

Auf $C_9 H_{17} O_3 N$ berechnet N: 7,50 %.
Gefunden N: 7,71 %.

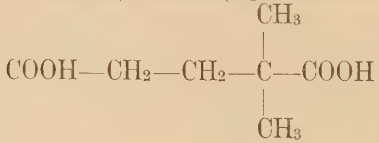
Einwirkung von Brom auf die Ketosäure.

2 gr Ketosäure werden auf einem Uhrglase 48 Stunden lang im Dunkeln der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Das überschüssige Brom wird darauf mit Natriumbisulfit entfernt, und es bleibt ein krystallinischer, noch etwas schmieriger Körper zurück, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Beim Kochen mit Alkohol tritt deutlicher Aldehyd-Geruch auf. Der reine Körper bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 128°—129°. Das Verhalten und die vermutliche Constitution dieses Körpers wurde schon im theoretischen Teil besprochen (pg. 20). Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1506 gr Substanz gaben 0,2308 gr Ag Br.
Auf $C_9 H_{10} O_3 Br_4$ berechnet Br: 65,82 %.
Gefunden Br: 65,22 %.

Behandlung der Ketosäure mit concentrierter Salpetersäure.

α-α_1-(gem.)-Dimethylglutarsäure.



Die Reaction muß mit großer Vorsicht ausgeführt werden, da sie sonst zu heftig verläuft. Es dürfen nur Portionen von 2, höchstens 3 Gramm in Arbeit genommen werden. In einem Kölbchen werden 2 gr Ketosäure gut mit Eis gekühlt; dazu wird das $1^1/_2$-fache Volumen gut gekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 gefügt. Das Kölbchen wird darauf aus dem Eise gehoben und die Temperatur des Inhalts an einem eingetauchten Thermometer genau beobachtet. Sobald jene auf 30° gestiegen ist, wird das Kölbchen wieder in das Eis getaucht. Indem man das Kölbchen abwechselnd aus dem Eis herausnimmt und wieder, wenn nötig, eintaucht, kann man die Temperatur so regulieren, daß sie nicht unter 30° und nicht über 65°—70° steigt. Die Reaction verläuft so unter Entwicklung roter Dämpfe ganz ruhig. Das Kölbchen wird noch einige Stunden stehen gelassen; um dann die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben, wird in einer Porzellanschale mehrere Male mit Wasser auf ein kleines Volumen eingedampft. Diese concentrierte Lösung wird mit viel Wasser in einen Kolben gespült und mit aufgeschlemmter Kreide versetzt bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach kurzem Kochen wird von der überschüssigen Kreide abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Calciumsalz der Dimethylglutarsäure scheidet sich bald aus in Form von blumenkohlartigen Massen, die auf der Flüssigkeit schwimmen. Wenn sich größere Mengen des Calciumsalzes ausgeschieden haben, wird es auf der Nutsche abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen. In der Mutterlauge befindet sich noch mehr Calciumsalz. Dieses wird gewonnen, indem man auf dem Wasserbade so weit wie möglich eindampft und dann den Rückstand mit kaltem Wasser verreibt. Das Calciumnitrat geht dabei in Lösung, das Calciumsalz der Dimethylglutarsäure aber nicht.

Dieses Calciumsalz wird nun in einem Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure versetzt, und die klare Lösung sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuumexsiccator bleibt die α-α_1-Dimethylglutarsäure als schneeweiße, harte Masse zurück. Aus 12

(6×2) gr Ketosäure wurden 7 gr dieses rohen Produktes erhalten, also 63,6 % der theoretischen Ausbeute. Die Säure ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Sie wird darum am besten aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Sie bildet feine, seidenglänzende Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt sie bei 80,5°. Eine vollkommen reine Säure vom Schmelzpunkt 84°[1]) wurde erst aus dem Anhydrid erhalten (siehe unten).

Anhydrid der α-α₁-Dimethylglutarsäure. 5 gr Säure werden mit ungefähr der doppelten Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Bei einem Drucke von ca. 40 mm werden dann zuerst das überschüssige Essigsäureanhydrid und die gebildete Essigsäure abdestilliert. Das Anhydrid der Dimethylglutarsäure geht darauf unter 11 mm Druck bei 135°—136° und unter 14 mm bei 137,5°—139,5° über. Es erstarrt sofort in der Vorlage zu großen tafelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 38°, stimmt also genau mit den in der Literatur[2]) gefundenen Angaben überein. Aus 5 gr Säure konnten 4 gr Anhydrid erhalten werden.

1 gr des Anhydrides wird mit Wasser ½ Stunde am Steigrohr gekocht. Die Lösung wird eingedampft und der ölige Rückstand im Vacuumexsiccator getrocknet, wobei er sehr bald erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin zeigt die so erhaltene Säure den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 84°—85°. Diese reine Säure wurde analysiert und titriert.

Analyse: 0,1155 gr Substanz gaben 0,2219 gr CO_2
und 0,0796 gr H_2O.
Auf $C_7H_{12}O_4$ berechnet C: 52,47 %; H: 7,55 %.
Gefunden C: 52,40 %; H: 7,70 %.

Titration: 0,2259 gr Substanz verbrauchten
nach Berechnung 28,21 ccm $\frac{N}{10}$NaOH,
nach Versuch 28,30 ccm $\frac{N}{10}$NaOH.

[1]) Blaise, Bull. soc. chim. [3]. 21. 623.
[2]) Blaise, Bull. soc. chim. [3]. 21. 623.

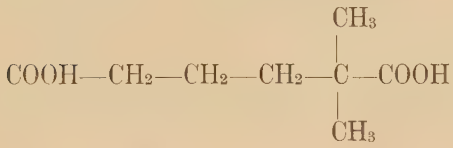
Anilidosäure der α-α₁-Dimethylglutarsäure. 0,8 gr Anhydrid werden in 4 gr trockenen Benzols aufgelöst und dazu 0,5 gr reines Anilin zugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung merklich. Nach etwa 10 Minuten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der auf Ton gestrichen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser erhält man schöne, große, farblose Platten. Der Schmelzpunkt 144° bis 145° stimmt genau mit dem in der Literatur für α-α₁-Dimethylglutaranilsäure[1]) angegebenen überein.

p-*Toluidosäure der α-α₁-Dimethylglutarsäure.* 0,5 gr Anhydrid werden in 2,5 gr Benzol gelöst. Ebenso 0,5 gr Paratoluidin in 2,5 gr Benzol. Die beiden Lösungen werden vereinigt. Schon nach kurzer Zeit beginnt eine wundervolle Krystallisation. Die Krystalle werden abgesaugt und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die prächtigen, farblosen, tafelförmigen Krystalle schmelzen genau bei 151,5°. Auch dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem für die α-α₁-Dimethylglutar-p-tolilsäure[2]) in der Literatur gefundenen überein.

Es kann somit nicht daran gezweifelt werden, daß das mit Salpetersäure erhaltene Spaltungsprodukt die α-α₁-(gem)-Dimethylglutarsäure ist.

Behandlung der Ketosäure mit Natriumhypobromid.

α-α₁-(gem)-Dimethyladipinsäure.



Die Natriumhypobromid-Lösung wird bereitet, indem man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 8 gr NaOH in 200 ccm Wasser langsam 6 gr Brom zutropfen läßt. Nach

[1]) Tiemann, Ber. 30. 255. [1897].

[2]) Blaise, Bull. soc. chim. [3]. 21. 627.

kurzer Zeit ist der Geruch nach freiem Brom vollständig verschwunden.

5 gr der Ketosäure werden sodann in einem Scheidetrichter in Soda gelöst und dazu die frisch bereitete Bromlauge in kleinen Portionen zugegeben. Es tritt sofort starker Geruch nach Bromoform auf. Die Reaction ist so lebhaft, daß sich die Lösung beträchtlich erwärmt; es muß darum von Zeit zu Zeit ein Stückchen Eis zugegeben werden. Um eine Bromierung möglichst zu vermeiden, wird die Reaction an einem dunkeln Orte ausgeführt. Sobald ein Geruch nach unterbromiger Säure einen Überschuß an Bromlauge anzeigt, ist die Reaction beendet. Man gibt dann Natriumbisulfit-Lösung zu, bis eine Probe auf Zusatz von Säure kein freies Brom mehr entwickelt, bis also der Überschuß an Bromlauge zerstört ist. So kann man die Lösung ruhig noch einige Stunden stehen lassen, eine weitere Einwirkung des Broms ist ausgeschlossen. Das entstandene Bromoform wird darauf durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die alkalische Flüssigkeit wird angesäuert, dann bis zur schwach alkalischen Reaction mit Soda versetzt und eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet. Die concentrierte Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und ca. 12 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein dickes Öl zurück, das im Vacuumexsiccator langsam zu einer weißen, harten Masse erstarrt. Diese rohe α-α_1-Dimethyladipinsäure kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Sie bildet dann glänzende rechteckige Blättchen vom Schmelzpunkt 87°[1]) Aus 5 gr Ketosäure entstanden 3 gr reine Dimethyladipinsäure. In Ligroin ist sie sehr schwer, in allen andern organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich.

Analyse: 0,2235 gr Substanz gaben 0,4502 gr CO_2
und 0,1668 gr H_2O.

Auf $C_8H_{14}O_4$ berechnet C: 55,14%; H: 8,10%.
gefunden C: 54,94%; H: 8,34%.

[1]) Tiemann, Ber. 31. 883. [1898].

Titration: 0,2374 gr Substanz verbrauchen
nach Berechnung 27,27 ccm $\frac{N}{10}$NaOH,
nach Versuch 27,24 ccm $\frac{N}{10}$NaOH.

Zur nähern Charakterisierung der α-α_1-Dimethyladipinsäure wurde eine Probe in möglichst wenig Ammoniak gelöst und dann auf dem Wasserbad das überschüssige Ammoniak vertrieben. Diese neutrale Lösung wurde der Reihe nach mit den concentrierten Lösungen verschiedener Metallsalze versetzt. Man erhält durch:

$Ba Cl_2$ keine Fällung,
$Ca Cl_2$ eine weiße teigige Fällung, die sich in wenig Wasser sofort auflöst,
$Mg Cl_2$ keine Fällung,
$Ag NO_3$ einen weißen amorphen Niederschlag, der bald braun wird; in heißem Wasser ziemlich löslich,
Pb-acetat einen weißen amorphen Niederschlag, in Wasser auch beim Kochen unlöslich,
$Fe Cl_3$ eine braune amorphe Fällung, unlöslich in heißem Wasser,
$Hg Cl_2$ einen weißen amorphen Niederschlag, unlöslich in heißem Wasser,
$Co Cl_2$ keine Fällung,
$Ni Cl_2$ keine Fällung,
Cu-acetat eine hellgrüne amorphe Fällung, die nach einigen Wochen krystallinisch wird (ähnlich wie das Cu-Salz der Adipinsäure.[1])

Überführung in α-α_1- *Dimethylglutarsäure.* Eine Probe der α-α_1-Dimethyladipinsäure wird ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1,52) erwärmt. Weiter wird verfahren, wie bei der Darstellung der α-α_1-Dimethylglutarsäure. (pg. 35). Die daraus dargestellte Säure schmilzt bei 78°—80°.

Bromoform. Das neben der Dimethyladipinsäure entstandene Bromoform wird destilliert. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 148°—151° und erstarrt im Kältegemisch sofort. Ausbeute: 2 gr aus 5 gr Ketosäure.

[1]) Dieterle u. Hell, Ber. 17. 2226.

Weitere Versuche mit der Ketosäure.

1. *Kochen mit Schwefelsäure.* 8 gr der Ketosäure werden am Rückflußkühler 5 Stunden mit Schwefelsäure von 36% gekocht. Nach dem Erkalten wird mehrmals mit Äther extrahiert und im Vacuum destilliert. Unter 13 mm Druck geht bei 168°—170° beinahe die ganze Menge unveränderter Säure über. Im Kolben bleibt etwas Harz zurück. Eine Einwirkung der Schwefelsäure hat also nicht stattgefunden.

2. *Kochen mit Ameisensäure.* 5 gr der Ketosäure werden mit dem 1½-fachen Volumen wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Darauf wird zuerst unter gewöhnlichem Druck die Ameisensäure abdestilliert. Sie geht bei 99°—102° über. Der Rest wird im Vacuum destilliert: unter 13 mm geht bei 169° die ganze Menge der angewandten Säure unverändert über.

3. *Kochen mit Essigsäureanhydrid.* 8 gr der Ketosäure werden 3 Stunden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und 8 gr geschmolzenem Natriumacetat am Steigrohr gekocht. Dann wird das überschüssige Anhydrid im Vaccum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, ausgeäthert und schließlich im Vacuum destilliert. Unter 12 mm Druck gehen zuerst bei 110°—119° 4,3 gr einer gelben Flüssigkeit über. Dann hört bei beständig steigender Temperatur des Ölbades die Destillation vollkommen auf. Zuletzt destillieren noch 2,5 gr unveränderter Ketosäure über. Die erste Fraktion wurde noch mehrere Male redestilliert. Schließlich erhielt ich 1 gr einer Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch, deren Siedepunkt unter 12,5 mm Druck bei 114°—115,5° liegt.

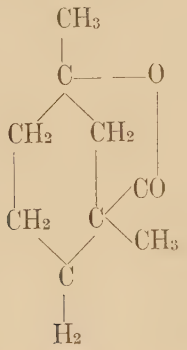
Eine Probe dieser Flüssigkeit löst sich auch nach langem Kochen nicht in Soda; erst durch Zusatz von NaOH tritt Lösung ein. Diese Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das sich in Soda leicht auflöst und den pfeffermünzartigen Geruch nicht mehr besitzt. Die Lösung dieses Körpers in Soda entfärbt Permanganat gar nicht. Es scheint also ein in Soda

sehr schwer lösliches Anhydrid vorzuliegen. Durch Lösen in Natronlauge entsteht wieder die Säure.

Da nach Aufklärung der Constitution der Ketosäure dieser Körper keine Bedeutung mehr hatte, wurde er nicht weiter untersucht.

4. *Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.* In ein mit Eis gut gekühltes Gemisch von gleichen Teilen concentrierter Schwefelsäure und 24 %-igen Oleums werden 5 gr der Ketosäure langsam eingetragen. Nach etwa einer Stunde wird auf Eis gegossen und ausgeäthert. Der Äther enthält nur ganz minimale Mengen eines Öles, das keine Säure mehr ist und unter 14 mm Druck bei ca. 130° destilliert. Das Hauptprodukt der Reaction befindet sich in der wässerigen Lösung. Diese wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und bis zur Trockne eingedampft. Es bleiben 3,5 gr eines hellgelben Bariumsalzes zurück. Es scheint sich also eine Sulfosäure gebildet zu haben. Um den ihr zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu isolieren, wurde das Bariumsalz im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf 130° erhitzt. Es trat dabei vollständige Verkohlung ein. Ein Versuch mit schwächerer Schwefelsäure führte zu demselben Resultat. Die Versuche mit rauchender Schwefelsäure wurden darum aufgegeben.

Lakton der 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoësäure-3.



Die Äther-Lösung, in der sich das Lakton befindet (pg. 29), wird über ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Anschützkölbchen unter vermindertem Drucke destilliert. Dabei geht zuerst bei ca. 60°—80° und 12—15 mm Druck das nebenbei entstandene Oxyd (Cinen) über. Sobald das Thermometer gegen 90° steigt, wird die Destillation unterbrochen und das Oxyd möglichst vollständig aus der Vorlage herausgespült. Darauf wird langsam weiter destilliert. Das Lakton zeigt noch keinen constanten Siedepunkt. Es destilliert unter 11 mm Druck bei 102°—114°, unter 15 mm bei 105°—118°. In der Vorlage erstarrt es meist zu einem harten Krystallkuchen: einige Male jedoch mußte die Krystallisation durch Animpfen eingeleitet werden. Im Kolben bleibt eine erhebliche Menge Harz zurück. Das so dargestellte Lakton wird einige Male zwischen Filtrierpapier abgepreßt und ist dann schon sehr rein. Es kann aber aus Ligroin, in welchem es schwer löslich ist, leicht umkrystallisiert werden. Man erhält es so in schönen, flächenreichen Krystallen vom Schmelzpunkt 50°—51°. In Wasser ist es schwer, in Äther, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2344 gr Substanz gaben 0,6050 gr CO_2
und 0,1976 gr H_2O.

II. 0,1459 gr Substanz gaben 0,3753 gr CO_2
und 0,1172 gr H_2O.

Auf $C_9H_{14}O_2$ berechnet C: 70,20%; H: 9,16%.

Gefunden I. C: 70,39%; H: 9.43%.

II. C: 70,15%; H: 9,03%.

Titration: 0,1972 gr Lakton verbrauchten

nach Berechnung: 12,8 ccm $\frac{N}{10}$ NaOH.

nach Versuch: 12,6 ccm $\frac{N}{10}$ NaOH.

Calciumsalz der Oxysäure.

1 gr Lakton wird am Rückflußkühler 3½ Stunden mit Wasser und reiner, geschlemmter Kreide gekocht. Darauf wird filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne

eingedampft. Das so erhaltene Calciumsalz wird 5 Tage im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

Analyse: 0,1154 gr Substanz gaben 0,0166 gr CaO.
Auf $C_{18}H_{30}O_6Ca$ berechnet Ca: 10,49 %.
Gefunden Ca: 10,29 %.

Bei langsamem Verdunsten einer wässrigen Lösung des Calciumsalzes scheidet es sich in schönen 6-seitigen Platten aus.

Einwirkung von Brom auf das Lakton.

An einem dunkeln Orte werden 2 gr Lakton in einem geschlossenen Gefäße 24 Stunden lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Die dadurch entstandene dicke Flüssigkeit wird in einer Reibschale durch Verreiben mit Natriumbisulfit vom überschüssigen Brom befreit. Das Bromderivat erstarrt dabei zu etwas schmierigen, hellgelben Krystallen, die auf der Nutsche abgesaugt und ausgewaschen werden. Dieses rohe Produkt kann nach dem Trocknen im Exsiccator aus heißem Ligroin umkrystallisiert werden. Es bildet dann schöne, flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 73,5°—74°. Der Körper hat noch Laktoncharakter; denn er löst sich erst nach längerem Kochen in Soda. Eine Abspaltung von Bromwasserstoff durch Kochen mit Alkalien gelang nicht. Das Bromderivat wurde 20 Minuten mit Natronlauge von 29 % gekocht. Beim Ansäuren der entstandenen Lösung fiel ein Körper aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnte, und den constanten Schmelzpunkt 66,5° zeigte. Derselbe Körper entstand auch durch kurzes Kochen mit Chinolin. Er war noch halogenhaltig und gegen Permanganat sehr beständig; eine Abspaltung von Bromwasserstoff kann also nicht stattgefunden haben. Wurde das Bromderivat des Laktons 4—5 Stunden mit 30 %-iger Natronlauge gekocht, so fiel beim Ansäuern der entstandenen Lösung ein Öl aus. Dieses wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuumexsiccator blieb ein fester Körper zurück, der aus Alkohol und Wasser um-

krystallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 50° zeigte. Derselbe Körper entstand, wenn die eben erwähnte Substanz vom Schmelzpunkt 66,5° mehrere Stunden mit Natronlauge gekocht wurde. Er war vollkommen gesättigt, zeigte noch Laktoncharakter und war nicht mehr halogenhaltig. Mit dem Lakton gemischt, zeigte er den Schmelzpunkt 49,5°. Durch Kochen mit Alkalien scheint also aus dem Bromderivat das Lakton regeneriert worden zu sein. Die Analysen des Bromderivates stimmen am besten auf die Annahme, daß ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt worden sei:

I. 0,1236 gr Substanz gaben 0,1020 gr Ag Br.
II. 0,1919 gr Substanz gaben 0,1585 gr Ag Br.
Auf $C_9 H_{13} Br O_2$ berechnet: 34,31 % Br.
Gefunden I.: 35,12 % Br.
II.: 35,15 % Br.

Da dieses Bromderivat zur Aufklärung der Constitution des Laktons keine Bedeutung zu haben schien, wurde es nicht genauer untersucht, besonders da mir nur sehr kleine Mengen des Laktons zur Verfügung standen.

Oxydation des Laktons mit Salpetersäure.

Je 1 gr Lakton wird in einem kleinen Kölbchen mit ca. 3 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) übergossen und dann auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Bei 40°—50° beginnt eine Gasentwicklung. Der Kolben wird sofort vom Wasserbade entfernt. Sollte die Reaction so heftig werden, daß die Temperatur über 65° steigt, so wird das Kölbchen einen Augenblick in kaltes Wasser getaucht. Nach beendeter Reaction wird der Kolben noch einige Stunden stehen gelassen. Darauf wird in einer Schale einige Male mit Wasser eingedampft. Wenn beinahe alle Salpetersäure verjagt ist, wird die wässerige Lösung in einem Kolben mit reiner Kreide versetzt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Die bis auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung wird von überschüssiger Kreide abfiltriert und bis zur Sirupconsistenz ein-

gedampft. Diese dicke Flüssigkeit wird in ein Becherglas gespült, und das organische Calciumsalz in der Kälte mit Alkohol ausgefällt. Das flockig ausgefallene Salz wird abfiltriert, auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet.

Das trockene Salz wird im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die dadurch entstandene klare Lösung wird 6 Mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine harzige, gelbe Masse zurück, die nicht zum krystallisieren zu bringen war. In Benzol und Ligroin ist sie sehr schwer löslich, in Chloroform etwas leichter, in Alkohol und Wasser sehr leicht. Aus keinem Lösungsmittel kommt die Substanz beim Verdunsten fest heraus. In Soda löst sich dieses Oxydationsprodukt unter sichtbarer Gasentwicklung auf; die Soda-Lösung ist gegen Permanganat sehr beständig. Die Analysen stimmten ungefähr auf Glutarsäure; das für diese Säure charakteristische, schwer lösliche Zinksalz konnte aber nicht erhalten werden.

Analyse: 0,2066 gr Substanz gaben 0,3534 gr CO_2
und 0,1112 gr H_2O.
Auf Glutarsäure berechnet C: 45,44%; H: 6,10%.
Gefunden C: 46,65%; H: 6,02%.
Ca-Salz: 0,1561 gr Substanz gaben 0,0470 gr CaO.
Auf Ca-Salz der Glutarsäure berechnet Ca: 23,58%.
Gefunden Ca: 21,53%.

Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

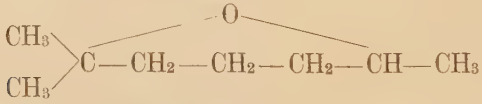
Das Lakton wird ganz in der gleichen Weise, wie die Ketosäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt (pg. 41). Das dabei entstandene Bariumsalz hielt ich für das Bariumsalz der Xylolsulfosäure und suchte daraus durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr das Xylol frei zu machen. Bei diesen Versuchen wurde aber der Inhalt des Rohres immer schwarz und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Durch Übertreiben mit Wasserdampf konnte daraus kein Xylol gewonnen werden. Durch mehrstündiges Erhitzen des Bariumsalzes mit Salpetersäure (sp. Gew. 1,38) im Rohr auf 100° entstand ein schöner

Körper, der durch Ausschütteln mit Äther isoliert werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bildete er große, flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 182°. Ich hielt den Körper zuerst für Trinitroxylol, dann für die von Jakobsen[1]) dargestellte Nitro-metatolylsäure. Doch ergaben Gemische mit diesen beiden Substanzen bedeutend tiefere Schmelzpunkte. Schließlich zeigte es sich, daß der Körper Schwefel enthielt, ohne die Eigenschaften einer Sulfosäure zu besitzen. Da er nur in sehr kleiner Menge vorhanden war, mußte eine weitere Untersuchung unterbleiben.

Weitere Versuche mit dem Lakton.

Weitere Versuche, Spaltungsprodukte des Laktons darzustellen, verliefen vollkommen negativ. Nach zweitägigem Erwärmen mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade konnte fast die ganze Menge des angewandten Laktons wieder zurückgewonnen werden. Ebenso nach mehrstündigem Kochen mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch. Auch Wasserstoffsuperoxyd wirkte gar nicht ein. Beim Schmelzen mit Chlorzink trat bei ca. 200° plötzlich vollkommene Verkohlung ein.

Oxyd (Cinen).[2])



Die wenigen Tropfen Oxyd, die jedesmal bei der Destillation des rohen Laktons erhalten wurden, wurden gesammelt und dann mehrere Male destilliert. Schließlich erhielt ich ein Produkt, das bei einem Barometerstand von 749 mm bei 127°—130° überging. (Rupe und Schlochoff geben 127° bis 128° an).

Mit Ferricyankalium und Salzsäure entsteht die von Rupe und Schlochoff beschriebene, hellgelbe Verbindung, die schon durch Wasser zersetzt wird.

---

[1]) Jakobsen, Ber. 14. 2353.

[2]) Rupe u. Schlochoff, Ber. 38. 1498. [1905].

Zusammenstellung der Hauptresultate.

Die von Rupe und Schlochoff gefundene Synthese der Cinensäure wurde sorgfältig ausgearbeitet und genau beschrieben.

Durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Cinensäure entstanden zwei Körper, eine ölige Säure und ein krystallisiertes Lakton.

Die ölige Säure erwies sich als Ketosäure. Mit Natriumhypobromid lieferte sie Bromoform und α-α_1-Dimethyladipinsäure, mit concentrierter Salpetersäure α-α_1-Dimethylglutarsäure. Zur Identification dieser Spaltungsprodukte wurden mehrere Derivate dargestellt. Dadurch war die Constitution der Ketosäure ganz sicher festgestellt. Sie ist eine δ-Acetyl-α (gem.)-dimethyl-n-valeriansäure.

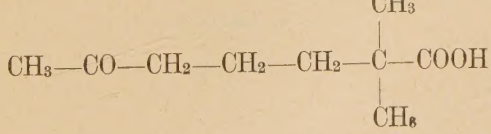
Die Bildung der Ketosäure konnte aber nur durch die Annahme eines cyklischen Zwischenproduktes erklärt werden. Durch dieselbe Annahme erreichten auch die Vermutungen über die Constitution des Laktons den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit.

Das Lakton muß ein cyklischer Körper sein; denn die durch Analysen sicher festgestellte Zusammensetzung ist für einen Körper mit offener Kette unmöglich.

Somit ist die Constitution des Laktons indirect bewiesen. Es ist das Lakton einer 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoësäure-3. Der directe Constitutionsbeweis gelang trotz vieler Versuche nicht.

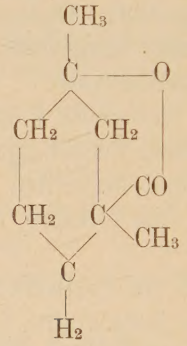
Neu beschriebene Substanzen.

1. δ-Acetyl-α (gem.)-dimethyl-n-valeriansäure:



Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt unter 11,5 mm Druck 168,8°—169,4°.

2. Aethylester der δ-Acetyl-α (gem.)-dimethyl-n-valeriansäure. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt unter 12,5 mm bei 121,5°.
3. Semicarbazon der δ-Acetyl-α (gem.)-dimethyl-n-valeriansäure. Große, farblose, flächenreiche, tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 165°.
4. Oxim der δ-Acetyl-α (gem.)-dimethyl-n-valeriansäure. Große, harte Krystalle von prismatischer Form. Schmelzpunkt: 93°—93,5°.
5. Bromderivat der δ-Acetyl-α-(gem.)-dimethyl-n-valeriansäure. Weiße Nadeln. Schmelzpunkt: 128°—129°.
6. Lakton der 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoësäure-3:



Farblose, flächenreiche Krystalle. Schmelzpunkt 50°—51°.

7. Calciumsalz der 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoësäure-3. Sechsseitige Platten.
8. Bromderivat des Laktons der 1-3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrabenzoësäure-3. Farblose, flächenreiche Krystalle. Schmelzpunkt: 73,5°—74°.

VITA

Ich, Karl Eduard Liechtenhan, wurde am 19. März 1883 in Basel als Sohn des Eduard Liechtenhan, Kaufmann von Basel, und der Rahel Liechtenhan geb. Burckhardt, geboren. Nachdem ich die hiesigen Schulen besucht hatte, erwarb ich mir im September 1901 an der obern Realschule das Zeugnis der Reife, auf Grund dessen ich im Oktober desselben Jahres in die chemisch-technische Abteilung des eidgenössischen Polytechnikums eintrat. Nach Absolvierung der zwei ersten Jahreskurse verließ ich das Polytechnikum, um mich der Universität Straßburg zuzuwenden. Daselbst studierte ich ein Semester und kehrte dann im Sommer 1904 nach Basel zurück. Hier war ich bei der philosophischen Fakultät der Universität immatrikuliert und bearbeitete während der vier letzten Semester unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. RUPE, dessen Privatassistent ich war, die vorliegende Arbeit.

Ich hörte Vorlesungen folgender Herren Professoren:

In Zürich: TREADWELL, BAMBERGER, GNEHM, LUNGE WEISS, GRUBENMANN, RUDIO und G. WEBER.

In Straßburg: THIELE, BRAUN und Dr. KOHLSCHUTTER.

In Basel: NIETZKI, RUPE, FICHTER, E. HAGENBACH-BISCHOFF, A. HAGENBACH, SCHMIDT und Dr. H. PREISWERK.